

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
H01M 4/60

(11) 공개번호
(43) 공개일자

특2001-0033334
2001년04월25일

(21) 출원번호	10-2000-7006787
(22) 출원일자	2000년06월19일
번역문 제출일자	2000년06월19일
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/26126
(86) 국제출원출원일자	1998년12월09일
(87) 국제공개번호	WO 1999/33131
(87) 국제공개일자	1999년07월01일
(81) 지정국	AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨 EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄 EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스 OA OAPI특허: 부르키나파소, 베냉, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비소 국내특허: 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 그레나다, 가나, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 감비아, 짐바브웨, 유고슬라비아
(30) 우선권주장	8/994,708 1997년12월19일 미국(US)
(71) 출원인	몰텍 코퍼레이션 미국 미국 애리조나 주 85747 텍슨 사우스 리타 로드 9062
(72) 발명자	고르코벤코,알렉산더 미국 미국,애리조나85748텍슨,엔.키프세이크플레이스415 스코타임,테르예,에이. 미국 미국,애리조나85718텍슨,엔.커시드럴록플레이스7080 후,제생 미국 미국,애리조나85710텍슨,엔.판타노로드#417600 보구스라브스키,레오니드,아이. 미국 미국,애리조나85750텍슨,엔.캐년크레스트드라이브#9153665 탱중이 미국 미국,애리조나85710텍슨,이.서쿨로라스카바나스5126 무케르지,시아마,피. 미국 미국,애리조나85749텍슨,엔.배넌트리드라이브4515
(74) 대리인	박천배
(77) 심사청구	없음
(54) 출원명	전기활성 황 재료를 함유하는 캐소드 및 그를 이용하는이차전지

요약

본 발명은 (a) 산화의 상태에서, 식 $-S_m$ - 다만 m 은 3~10의 정수,의 폴리황화물 묶을 함유하는 전기활성 황함유 캐소드 재료와, (b) 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성 미립자 재료를 함유하는, 고체 합성 캐소드에 관한 것이다. 본 발명은 또 상기 고체 합성 캐소드를 함유하는 전류산출 전지와, 상기 고체 합성 캐소드와 전류산출 전지를 제조하는 방법,에 관한 것이다.

대표도

BEST AVAILABLE COPY

도1

색인어

캐소드

명세서

기술분야

(관련출원)

본원은, 1997. 12. 19일 출원의 미국출원번호 08/994,708호에 우선권이 있는 것으로, 그 내용은 참고로 여기에 모두 편집돼 있다.

(기술분야)

본 발명은 일반적으로, 캐소드와 재충전가능의 전류산출 전지의 분야에 관한 것이다. 더 상세하게, 본 발명은, (a) 산화상태에서, 식 $-Sm-$ 다만 m 은 3에서 10까지의 정수,의 폴리황화물 묶을 함유하는 전기활성 황함유 재료와; (b) 강한 흡착의 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성의 개개의 미립자로 된 재료,를 함유하는 고체의 합성 캐소드에 관한 것이다. 이 강하게 흡착시키는 개개의 미립자로 된 재료는, 전류산출 전지의 캐소드에 통합되는 경우 전기화학적 이용과 황함유 전기활성 재료의, 캐소드로부터 전해질과 타의 전지 구성요소 내로의 확산을 감소시키거나 지연시킨다. 본 발명은 또한 상기 합성 캐소드를 함유하는 전류산출 전지에 관한 것이며, 또 상기 고체의 합성 캐소드와 전류산출 전지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

본원을 통하여, 각종의 출판물, 특허들, 및 공개 특허출원 등을 식별인용하여 참조한다. 본원에 참조한 출판물, 특허들, 및 공개 특허출원 등의 개시는 여기에 참고로 편집되어 본 발명이 속하는 기술의 수준을 더 충분히 설명하게 된다.

휴대용 전자장치 등의 급격한 발전이 계속하는 만큼, 안전, 내구, 고용량 재충전가능 충전지에 대한 필요가 뚜렷이 증대되고 있다. 그러한 상황에서, 고 에너지 밀도 리튬 이차전지가 신속히 개발되고 있어 종래의 납, 니켈-카드뮴, 및 니켈 금속수소화물 축전지들을 많은 적용에서 연젠가는 대체할 것이다. 근년, 이들 필요를 충족시키기 위해, 고 에너지 밀도 캐소드 활성 재료와, 고 에너지 밀도 리튬 2차충전지에 대한 애노드 활성 재료로서의 알칼리 금속의 개발에 적지않은 관심을 두어왔다.

리튬과 황은, 기지의 재료의 조합의 중량(2500 Wh/kg) 또는 용적(2800 Wh/l) 토대의 어느 것에 관해서도 가능한 거의 최고의 에너지 밀도를 제공하기 때문에, 각각, 재충전가능한 또는 이차전지의 애노드와 캐소드에 대한 전기화학 활성 재료로서 매우 바람직하다. 고 에너지 밀도를 획득하는 데는, 리튬은 합금의 또는 삽입형태의 순수금속으로서 공여될 수 있고, 황은 원소황으로서 또는 바람직하게 50 중량 퍼센트 황의 높은 황함량의 유기 또는 무기물의 성분으로서 공여될 수 있다.

이하에서는, 어떤 형태의 원소리튬을 함유하는 애노드를 리튬함유 애노드로 칭한다. 어떤 형태의 원소황을 함유하는 캐소드는 이하, 황함유 캐소드로 칭한다.

알칼리금속함유 애노드와 황함유 캐소드로 이루어지는 많은 충전지 장치가 개시되었다. 고체의 전해질로 격리되는 용해 알칼리금속 애노드와 용해 황 캐소드를 통합하는, 좋은 예의 고온전지는 미국특허 제 3,993,503; 4,237,200; 및 4,683,179 호에 개시된 그런 것들이다. 작동을 위하여, 이들 전류산출 전지는 약 320°C 이상의 온도에 가열하지 않으면 아니 된다. 근래의 관심은, 알칼리금속 함유 애노드와 매우 낮은 온도에서 작용하는 원소황을 함유하는 캐소드를 함유하는 전지, 특히 대기온도에서 작용하는 고체의 캐소드를 가진 그런 것들에 있다. 실온에서 작용하는 재충전가능 리튬 황 충전지는 J. Power Sources, 1989, 26, 269-271에 Peled 및 그외가 개시하였는데, 고체의 황함유 캐소드는 원소황을 다량으로 함유한 다공성의 탄소로 이루어져 있다. 다공성 탄소의 성질은 설명하지 않았으나, 이들 캐소드로 구성된 전지는 단지 최고 50 사이클 만 가능하였다. 사이클링으로 인한 용량의 쇠퇴는 캐소드 활성 재료의 손실에 있다고 생각하였다.

Kegelman의 미국특허 제 3,639,174 호는 원소황과 개개의 미립자로 된 전도체를 함유하는 고체의 합성 캐소드를 기재하고 있다. Armand 및 그외의 미국특허 제 4,303,748 호는 리튬으로의 사용을 위해 원소황, 전이 금속 염, 및 타의 캐소드 활성 재료와 함께 이온 전도성 재료를 함유하는 고체의 합성 캐소드 또는, 예를 들어, 활성 황이나 또는 타의 캐소드 활성 재료 및 흑연본 따위의, 전도성의 불활성 화합물이 모두 직경 1과 500 마이크로미터 사이의 입자인 타의 캐소드를 기재하고 있다. 또한 원소황, 전도성 재료, 및 -40°C에서 145°C까지의 온도 범위에서 작용하는 이온 전도성 재료를 함유하는 캐소드의 예들이, Chu의 미국특허들 제 5,523,179; 5,532,077; 5,582,623 및 5,686,201 호에 기재돼 있다. Griffin 및 그외의 미국특허 제 5,552,244와 5,506,072 호는 전도성 전극의 주위에 담겨 다공성 격리판으로 씌워진, 미세 분할의 황과 흑연의 혼합물로 이루어지는 캐소드를 이용하는 금속-황 축전지를 기술하고 있다. 캐소드 구조에 충분한 전도성을 이룩하는 데는 최소 10 중량 퍼센트의 흑연이 필요하다. 흑연에 대한 전도성을 마련하는 이상의 효용은 기재돼 있지 않다.

위에 기술한 예들에서와 같은, 기지의 다수의 장치들에도 불구하고, 재충전가능 알칼리금속 황 충전지장치에 원소황을 함유하는 고체의 합성 캐소드는, 황함유 캐소드로부터 전해질 및 애노드 구성요소들 내로의 황 활성 재료의 확산으로 인하여 양호한 전기화학 효율, 이용과, 용량, 사이클 수명, 및 전지의 안전을 획득함에 있어서는 문제가 되어왔다. 이는 리튬함유 애노드와의 조합에 황함유 캐소드를 함유하는 축전지에 특히 해당된다. Lauck의 미국특허 제 3,907,591 호와 Yamin 및 그외의 J. Power Sources, 1983, 9, 218-287의 기사에는 리튬/황 전지의 방전 중 전해질에 있어서의 고농도의 용해가능 폴리황화물로의 환원을 설명하고 있다. 8황화 리튬 따위의, 캐소드 형태의 폴리황화물에 있어서의 고체 황의 부분적 환원조차도, 그 것은 유기 전해질에 용해가능하다. 충전지에 있어서, 이들 용해가능 폴리황화물은 캐소드로부터 주변의 전해질로 확산하며 리튬 애노드와 반응하게 되어 그의 조기소모를 야기한다. 이는 축전지의 용량을 감소시키게 된다.

원소황을 함유하는 알칼리금속 충전지에 있어서의 용해가능 폴리황화물의 발생과 관련된 문제들을 감소시키려는 시도로, 축전지가, 황이 유기 또는 탄소 폴리머 배골에 또는 저분자량의 유기화합물에 화학적으로 결합되는, 황함유 재료로 이루어진 캐소드를 활용하여 개발돼 왔다. 하나의 그러한 우수한 전기활성 황함유 재료는 유기황의 재료로 칭하여 온다. 여기서, 용어 "유기황의 재료"는 단일 또는 겹의 탄소-황 결합이나 이황화물(-S-S-) 결합을 형성하는 황-황 결합 만을 가진 유기황 화합물을 함유하는 재료를 의미한다.

Dejonghe 및 그외의 미국특허 제 4,833,048 및 4,917,974 호는, 식 $(R(S)_y)_n$ 다만 $y = 1$ 내지 6; R 은 1 내지 20 탄소원자를 가진 일 이상의 상이한 지방족 또는 방향족 유기 몹; n 은 1 이상,의 유기황 재료로 이루어지는 액체 황함유 캐소드를 기재하고 있다. Visco 및 그외의 미국특허 제 5,162,175 호는 이황화 전기활성 기를 가진 유기황 재료를 함유하는 고체의 합성 캐소드에 있어서, 카번블랙 따위의, 1 내지 20 중량 퍼센트의 전도체 입자의 사용을 기재하고 있다. 이들 유기황 재료는, 이황화물 결합의 형성 및 파괴 시에 중합(이량중합)과 해중합(이황화물 분열)을 겪는다. 전지의 방전 중에 일어나는 해중합은 저분자량 중합체와 단량체의 종(species), 즉 용해가능 음이온 유기 황화물을 초래하여, 전해질에 용해돼 자기방전, 축소용량과, 결국은 완벽한 전지결합을 일으키게 되어, 2차전지에 있어서 캐소드 활성 재료로서의 유기황 재료의 실용성을 격심하게 감소시키는 것이다. 비록 용해가능 방전산물이, 원소황으로 형성되는 형식의 무기의 폴리황화물이기 보다는 전형적으로 용해가능한 유기 황화물이라 하여도, 전기화학 효율 및 사이클 수명에 관한 유해효과는 유사하다. 게다가, 유기황 재료는 50 중량 퍼센트 이하의 황을 전형적으로 함유하여 원소황보다 많이 낮은 에너지 밀도 또는 이론 비용량을 가진다.

Oyama 및 그외의 미국특허 제 5,324,599 호는, 이황화물과 전도성 폴리머, 또는 전도성 폴리머의 유기 이황화물 유도체를 가진 화합물의 조합을 함유하는 고체 합성 캐소드를 기재하고 있다. 하나의 변형물에 있어서, 착체(complex)가 이황화물과 합성 캐소드 층의 전도성 폴리머로 형성되므로 이황화 화합물이 합성 캐소드로부터 재충전가능 축전지의 전해질 내로 누출되지 않는 것으로 생각된다.

유기황 재료로 인한 용해문제를 극복하는 유사 접근에 있어서, Visco 및 그외의 미국특허 제 5,516,598 호는 금속의 산화상태가 정극(positive electrode) 또는 캐소드의 충전 및 방전에 있어 변경되는, 일 이상의 금속-황 결합을 가진 금속/유기황 전하 이동 재료로 이루어지는 고체의 합성 캐소드를 기재하고 있다. 금속이온은, 비록 그 것이 캐소드 에너지 밀도와 폴리머 유기황 재료의 단위중량 당 용량을 크게 낮추기는 하지만, 캐소드에 높은 전기 전도성을 제공한다. 거기에는 전지의 충전 또는 방전 중에 형성되는 용해가능 환원황화물 또는 티올산염 음이온 종의 이동을 지체시키는 언급이 없다.

또 다른 급의 전기활성 황함유 재료는, 예를 들어, Skotheim 및 그외의 미국특허 제 5,601,747; 5,609,702 및 5,529,860 호와 동시계속의 미국특허 출원번호 08/602,323 호에 기재된 바와 같이, 탄소-황 폴리머 재료를 함유한다. 이들 참증은 탄소-황 폴리머 재료를 가진 전도성 충전제로서 전도성 탄소와 흑연, 전도성 폴리머, 및 금속 섬유, 분말 및 박편의 이용도 또한 기재하고 있다. 여기에서, 용어 "탄소-황 폴리머 재료"는, 탄소-황 단일 결합들과 삼황화물(-S-S-S-), 사황화물(-S-S-S-S-)이나, 보다 높은 폴리황화물 결합을 함유하는 황-황 결합들을 가진 탄소-황 폴리머들을 함유하는 재료를 의미한다. 탄소-황 폴리머 재료는, 그들의 산화상태에서, 식 $-S_m-$ 다만 m 은 3 이상의 정수,의 폴리황화물 몹을 함유한다.

캐소드로부터 전해질에의 용해가능 폴리황화물의 이동이나 확산을 억제하거나 또는 지연시키는 여러가지 해결방법이 개시돼 있다. Dey 및 그외의 미국특허 제 3,806,369 호는 캐소드로부터 전해질 내로 폴리황화물이나 또는 타의 음이온의 통과를 억제하는, 캐소드와 전해질/격리판 층 간의 이온교환 막막을 기술하고 있다. 이 방법 층이 없으면, 용해가능 폴리황화물이나 또는 타의 음이온이 캐소드 상에 불용해성의 막을 형성하여 전지의 사이클 수명을 단축시키게 된다. Nole 및 그외의 미국특허 제 3,532,543 호는, 원소황을 함유하는 고체의 합성 캐소드에 있어서의 폴리황화물의 형성을 제한함에 동(銅) 할로겐화염의 사용시도를 기술하고 있다. 공통 양수인의 미국특허 출원번호 08/859,996 호는 "신규성의 합성 캐소드, 신규성의 합성 캐소드를 함유하는 전기화학 전지 및 그의 제조방법" 제하에, 황함유 재료를 캡슐에 넣거나 빠져들게 하여 캡슐로부터 전해질 내로의 용해가능 폴리황화물의 수송을 지연시키게 우수 전기활성 이동 금속 칼코겐화 재료의, 황함유 캐소드에 대한 부가를 기술하고 있다.

방법 층들은, 예를 들어 지금까지 기술한 것들 처럼, 무기 폴리황화물 따위의 용해성 캐소드 환원산물의 전해질 내로의 과도한 확산의 방지에 효과적일 수가 있어, 과도한 무기의 폴리황화물과 타의 용해성 캐소드 환원산물이 전해질에 출현하는 경우 획득되는 수준으로부터 사이클 수명과 안전을 향상시키는 것이다. 그러나, 이들 방법 층은 불이익이 될 수도 있다. 비용과 재료가 차지한 비캐소드 활성 부피 외에, 그들은 바람직한 용해성 또는 불용해성 양이온의 종의 전해질 내로의 수송을 효과적으로 차단할 수도 있다. 방법 층은 부분적으로만 유효할 수도 있어서 전해질에는 용해성 캐소드 환원산물의 느린 조성이 있다. 폴리황화물의 저농도가 처음 전지의 초기 사이클들에 있어서 받아 들일 수 있는 한편, 전지의 나중의 충전-방전 사이클들에 있어서는 용해성 폴리황화물과 타의 음이온이 너무 높거나 과해지게 될 수도 있어, 사이클 수명을 단축시키어 전지 안전을 감소시킨다.

일본 특허공보 09-147868 호(1997. 6. 6.)는 2차전지의 캐소드에 전기활성 황함유 재료를 흡수하여 고 방전전류에서도 증대의 사이클 수명을 제공하게 되는 활성 탄소섬유의 사용을 기술하고 있다. 이들 활성 탄소섬유는, 기공들 내로 30 내지 50 중량 퍼센트와 같은 다량의 황함유 재료를 흡수하는, 1000 m²/g 이상의 비표면적을 가진 고도로 미세공성의 구조로 특징지어져 있다. 이들 활성 탄소섬유는 1 마이크로 이상, 전형적으로 2 내지 6 마이크로 범위의 경을 또한 가지고 있다.

고체 합성 캐소드에 원소황, 유기황 또는 탄소-황 폴리머 재료를 함유하는 고 에너지 밀도 재충전가능 전지의 제조에 대하여 제안된 각종 해결 방법에도 불구하고, 전지에 있어서의 캐소드 층으로부터 황화물 및 폴리황화물의 과도한 외부확산을 방지하고, 캐소드 활성재료의 전기화학적 이용과 전지능률 향상시키며, 다수의 사이클에 걸쳐 고생산량 및 용량의 안전 재충전가능 전지를 제공하는 재료와 전지설계에 대한 필요는 상존한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 일 양상은, (a) 산화의 상태에서, 식 $-S_m-$ 다만 m 은 3에서 10까지의 정수,의 폴리황화물 몹을 함유하는 전기활성 황함유 캐소드 재료와, (b) 상기 미립자 재료에 의한 흡착이, 미립자 재료의 리튬 8황화물에 대한 중량비 6.2:1에서의 상기 미립자 재료의 출현으로 인해 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액의 적어도 40%의 리튬 8황화물의 흡착의 특징이 있는, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성의 미립자 재료를 함유하는, 전류산출 전지에 이용하는 고체 합성 캐소드에 관한 것이다.

일 실시양태에 있어서, 상기 용액의 리튬 8황화물의 상기 미립자에 의한 흡착은 적어도 60%이다. 일 실시양태에서, 상기 용액의 리튬 8황화물의 상기 미립자에 의한 흡착은 적어도 87%이다. 일 실시양태에서, 상기 용액의 리튬 8황화물의 상기 미립자에 의한 흡착은 적어도 93%이다. 일 실시양태에서, 상기 용액의 리튬 8황화물의 상기 미립자에 의한 흡착은 적어도 97%이다.

일 실시양태에 있어서, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성의 미립자 재료는: 탄소, 실리카, 알루미늄 산화물, 변이 금속 칼코겐화물, 및 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 일 실시양태에서, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성의 미립자 재료는 탄소로 이루어져 있다. 일 실시양태에서, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성의 미립자 재료는 실리카로 이루어져 있다. 일 실시양태에서, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성의 미립자 재료는 알루미늄 산화물로 이루어져 있다. 일특히 우선하는 실시양태에서, 상기 알루미늄 산화물은 의베마이트(pseudo-boehmite)로 이루어져 있다. 일 실시양태에서, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성의 미립자 재료는 전이 금속 칼코겐화물로 이루어져 있다. 우선의 실시양태에서, 상기 칼코겐화물은 비전기활성 바나듐 산화물로 이루어져 있다. 가장 각별하게 우선하는 실시양태에서, 상기 칼코겐화물은 결정성 바나듐 산화물의 에로겔(aerogel)로 이루어져 있다. 일 실시양태에서, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성의 미립자 재료는 금속으로 이루어져 있다.

본 발명의 고체 합성 캐소드는, 산화상태에서, 식 $-S_m$ - 다만 m 은 3~10의 정수,의 폴리황화물 몫을 함유하는, 전기활성 황함유 재료를 함유한다. 일 실시양태에서, m 은 3~8의 정수이다. 일 실시양태에서, m 은 3~6의 정수이다. 일 실시양태에서, m 은 6~10의 정수이다. 일 실시양태에 있어서, 폴리황화물 결합은 $-S-S-S-$ (즉, 삼황화물)로 이루어져 있다. 일 실시양태에서, 폴리황화물 결합은 $-S-S-S-S-$ (즉, 사황화물)로 이루어져 있다. 일 실시양태에서, 폴리황화물 결합은 $-S-S-S-S-S-$ (즉, 오황화물)로 이루어져 있다. 일 실시양태에서, 폴리황화물 결합은 $-S-S-S-S-S-S-$ (즉, 육황화물)로 이루어져 있다. 일 실시양태에서, 폴리황화물 결합은 $-S-S-S-S-S-S-S-$ (즉, 칠황화물)로 이루어져 있다. 일 실시양태에서, 폴리황화물 결합은 $-S-S-S-S-S-S-S-S-$ (즉, 팔황화물)로 이루어져 있다.

일 실시양태에 있어서, 본 발명의 고체 합성 캐소드의 전기활성 황함유 재료는 원소황으로 이루어져 있다. 일 실시양태에서, 전기활성 황함유 재료는 탄소-황 폴리머로 이루어져 있다.

일 실시양태에 있어서, 본 발명의 고체 합성 캐소드는 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지지 않는 전도성 충전제로 이루어져 있다. 적당한 전도성 충전제의 예들은 탄소, 흑연, 활성탄소섬유, 금속박편, 금속분말, 금속섬유, 전기 전도성 폴리머, 및 전기 전도성 금속 칼코겐화물을 포함하나 그에 한정되지는 않는다.

일 실시양태에 있어서, 본 발명의 고체 합성 캐소드는 결합제를 또한 함유한다.

일 실시양태에 있어서, 본 발명의 고체 합성 캐소드는 전해질을 또한 함유한다.

일 실시양태에 있어서, 본 발명의 고체 합성 캐소드는 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지지 않는 비전기활성 금속 산화물을 또한 함유하며, 그 금속 산화물은: 실리카, 알루미늄 산화물, 규산염, 및 티타늄 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

본 발명의 또 하나의 양상은, 애노드와; 여기에 기술되는 바와 같은, 본 발명의 고체 합성 캐소드; 및 애노드와 캐소드 사이에 넣은 전해질,을 함유하는 전류산출 전지에 관한 것이다.

본 발명의 전지의 애노드에 사용하는 적당한 애노드 활성 재료의 예들은 리튬 금속, 리튬-알루미늄 합금, 리튬-주석 합금, 리튬삽입 탄소, 및 리튬삽입 흑연을 포함하나 그에 한정되지는 않는다.

본 발명의 전지에 사용하는 적당한 전해질의 예들은 액체 전해질, 젤 폴리머 전해질, 및 고체 폴리머 전해질을 포함하나 그에 한정되지는 않는다.

우선의 실시양태에 있어서, 전해질은 일 이상의 이온 전해질 염과 폴리에테르, 폴리에틸렌 산화물, 폴리프로필렌 산화물, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리실록산, 폴리에테르 그래프트 폴리실록산; 상기의 유도체; 상기의 코폴리머; 및 상기의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 일 이상의 폴리머로 이루어져 있다.

우선의 실시양태에서, 본 발명의 전지에 대한 전해질은 일 이상의 이온 전해질 염과 N-메틸 아세타민, 아세토니트릴, 탄산염, 설포레인, 술폰, 탄산염, N-알킬 피롤리돈, 디옥솔레인, 글림, 및 실록산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 일 이상의 전해질 용매를 함유한다.

본 발명의 또 하나의 양상은, 여기에 기술되는 바와 같은 고체합성 캐소드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 또 다른 양상은 여기에 기술되는 바와 같은, 고체 합성 캐소드를 채용하는 전류산출 전지의 제조방법에 관한 것이다.

기술에 정통한 이는 알게 될 터이지만, 본 발명의 일 실시양태와 양상의 특징 등은 본 발명의 타의 실시양태와 양상에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은, 캐소드 구성을 통합하고 있는 집전장치 상의 합성 캐소드의 그림으로 전기활성 황함유 캐소드 재료는, 용해가능 황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성 미립자 재료를 함유하는 얇은 코팅을 캡슐에 넣어 있다. 얇은 코팅은 폴리황화물 지연 방벽 층 재료의 기능을 한다. 이들 "코어 셸(core shell)" 재료는 전도성 충전제를 함유하는 결합제를 임의로 이용하는 합성 캐소드에 함께 결합돼 있다.

도 2는, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성 미립자 재료가 전기활성 황함유 캐소드 재료의 경계선에서 계면층으로서 유지하는, 집전장치 상의 고체 합성 캐소드 구조를 보이고 있다. 그 합성 캐소드는 결합제와 전도성 충전제를 임의로 함유하는 매트릭스 조성에 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성 미립자 재료를 함유하는 매트릭스에 배치된 전기활성 황함유 캐소드 재료를 가진 조성물로서 설명될 수 있다.

도 3은, 전기활성 황함유 캐소드 재료가, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성 미립자 재료로 이루지는 층으로 피복되어나 채워지는, 집전장치 상의 고체 합성 캐소드 설계를 보이고 있다.

도 4는, 결합제로서 폴리에틸렌 산화물(PEO)을 가진 본 발명의 미립자 탄소(PRINTEX X-2, 오하이오 Arcon의 Degussa 사로부터 구득가능한 탄소의 상품명)를 함유하는 본 발명의 원소황 캐소드를 통합하는 실시예 2의 AA 전지에 대한 사이클수 대 용적용량(mAh/cm^3 의 캐소드 코팅)을 나타내고 있다.

도 5는, 본 발명의 미립자 탄소와 실리카 안료를 가진 탄소-황 폴리머로 이루어지는 고체 합성 캐소드를 가진 실시예 3의 AA 리튬충전지에 대한 100 사이클 까지에 대한 사이클 수 대 전지 비용량의 도면이다.

실시예

본 발명의 일 양상은, (a) 산화의 상태에서, 식 $-S_m$ - 다만 m 은 3~10의 정수,의 폴리황화물 몹을 함유하는 전기활성 황함유 캐소드 재료와, (b) 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성의 미립자 재료,를 함유하는 전류산출 전지에 이용하는 고체 합성 캐소드에 관한 것으로, 상기 미립자 재료에 의한 흡착은, 미립자 재료의 리튬 8황화물에 대한 중량비 6.2:1에서의 상기 미립자 재료의 출현으로 인해 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액의 적어도 40%의 리튬 8황화물의 흡착의 특징이 있다. 본 발명의 고체 합성 캐소드는, 전기활성 황함유 캐소드로 이루어지고 고 에너지 밀도를 필요로 하는 전해질 전지, 재충전가능 충전지, 연료전지, 및 기타의 사용에 특히 우선된다.

비전기활성 미립자 재료

여기에 사용되는 바와 같은 용어 "미립자"는 재료의 비섬유 형상과 구조에 관계된다. 이 미립자 형상과 구조는, 예를 들어, 구형과 같은 규칙적인 형상을 가질 수도 있고, 또는 침상의 섬유나, 필라멘트 형상이나 구조를 가지지 않는, 불규칙 형상을 가질 수도 있다.

용어 "전기활성"은 여기에 사용되는 바와 같이, 전류산출 전지의 충전이나 방전의 전기화학 반응에서 일어나는 재료의 전기화학적 특성에 관계되는 것이다. 용어 "비전기활성"은 여기에 사용되는 바와 같이, 전류산출 전지의 충전이나 방전의 전기화학 반응에서 일어나지 않는 재료의 전기화학적 특성에 관계되는 것이다.

여기에 사용되는 바와 같이, 용어 "흡착"은 액상으로부터 고체의 표면에 점착하게 되는 분자들이나 흡착된 물질의 경향에 관한 것이다. 이 경향은, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Vol.1, 493-528 John Wiley and Sons, New York, 1991, Howe-Grant editor에 기재된 바와 같이, 이 표면 에 관해 겨루게 되는, 고체의 표면에 대한 화학흡착이 아닌, 물리흡착에 대한, 그들의 상대 친화력에 좌우되는, 액상의 상이한 분자들 간의 평형도대의 선택성이다. 고체가 미세다공성인 경우, 이 물리흡착은 고체의 표면과 고체의 미세공 체적의 흡착된 물질의 총계를 포함한다. 용어 "흡착시킨다(adsorbs)"는 흡착의 과정을 겪는 것에 관계된다.

전류산출 전지의 고체 캐소드로부터의 전기활성 재료의 확산을 지연시키는 비전기활성 재료의 상대능력은, 용해가능 종이 적당한 용제에 용해돼 있는 경우, 비전기활성 재료가 전기활성 재료의 용해가능 종을 물리적으로 흡수시키는 능력을 산정하여 평가될 수도 있다. 예를 들어, 고체 캐소드의 전기활성 재료가 황함유 재료인 경우, 전형적인 용해가능 종은 리튬 8황화물 따위의 무기의 폴리황화물이며, 전형적인 적당한 용제는 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르나 테트라글림 따위의 에테르이다. 본 발명의 실행에 있어서 비전기활성 미립자 재료의 능력을 특징짓는 하나의 방법은, 비전기활성 미립자 재료의 기지의 총량의 비전기활성 미립자 재료를 바람직한 온도, 전형적으로 실온에서 용제에 용해된 종의 전기활성 재료의 용액에 부가하고; 비전기활성 재료를 평형이 달성될 때까지 용해된 종을 흡수시키게하여; 비전기활성 재료를 용액으로부터 분리하며; 비전기활성 재료가 흡수한 용해된 종의 총량과 용제에 용해된 나머지의 총량을 측정함에 의한다.

비전기활성 미립자 재료에 의해 흡수되는 용해된 종의 퍼센티지가 클수록, 비전기활성 미립자 재료에 의한 용해된 또는 용해가능 종의 흡착이 강하며, 따라서 더 효과적인 것은 이들 용해가능 전기활성 재료의 캐소드로부터 전류산출 전지의 전해질과 타의 부분으로의 외부 확산과 수송을 지연시키는 비전기활성 미립자 재료이다.

전기활성 황함유 재료를 함유하는 본 발명의 고체 합성 캐소드에 적당한 비전기활성 미립자 재료는 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 그런 비전기활성 미립자 재료이다. 본 발명의 이들 비전기활성 미립자 재료를, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지지 않는 따라서 본 발명의 부분이 아닌, 이들 비전기활성 미립자 재료와 구별함에, 용해가능 폴리황화물에 대한 상대강도나 친화력을 특징화함에 익숙하여 있었다. 전류산출 전지의 캐소드로부터 타의 부분으로의 황함유 캐소드의 폴리황화물과 관련 음이온 환원산물의 확산을 효과적으로 지연시키기 비전기활성 미립자 재료의 용량을 특징화하기 위해, 이들 음이온 환원산물에 대한 비전기활성 미립자 재료의 흡착 친화력을, 폴리황화물에 대한 대표적 흡착물로서 리튬 8황화물을 이용한 물리흡착 실험으로 평가하였다. 비전기활성 미립자 재료에 의해 리튬 8황화물이 더 강하게 흡착되면, 비전기활성 미립자 재료는 리튬 8황화물과 관련 음이온 환원 산물의 고체 합성 캐소드의 외측으로, 외부확산과 이동을 더 유효하게 지연시키게 된다.

예를 들면, 황함유 캐소드로의 실험에 널리 보고된 전도성 탄소 미립자 재료는 SAB-50(텍사스, 베이트اون의 Chevron 사로부터 구득가능한 전도성 탄소 안료, Shawinigan Acetylene Black의 상품명)이다. SAB-50 0.5 g과 테트라글림의 0.03 M Li_2S_8 10 ml 용액의 혼합의 물리흡착 실험은 리튬 8황화물의 14% 만의 흡착을 나타내었다. 리튬 8황화물의 86%는 테트라글림 용액에 남아 있었다. 마찬가지로, 황함유 캐소드에 이용되는 또 다른 전도성 탄소 미립자 재료는 VULCAN XE72R(매서쉴레츠, 빌러카의 Cabot 사로부터 구득가능한 탄소의 상품명)이다. 같은 물리흡착시험으로, XE72R 탄소는 31%의 리튬 8황화물을 단지 흡착시키었다. 이에 비해, 본 발명의 셋의 전도성 탄소 미립자 재료(PRINT EX XE; BLACK PEARL 2000, 매서쉴레츠, 빌러카의 Cabot 사로부터 구득가능한 탄소의 상품명; 및 FW200, 오하이오, 아킨의 Degussa 사로부터 구득가능한 탄소의 상품명)는 물리흡착에 대한 같은 시험절차를 이용하여 각각 50%, 65%, 및 95%의 리튬 8황화물의 흡착을 나타내었다.

본 발명의 고체 합성 캐소드의 비전기활성 미립자 재료는 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 그런 비전기활성 미립자 재료로 이루어져 있으며, 미립자 재료에 의한 이 강한 흡착은 미립자 재료 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 미립자 재료와의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 40%의 리튬 8황화물 흡착의 특징이 있다. 일 실시양태에서, 리튬 8황화물의 상기 미립자에 의한 상기 용액에 있어서의 흡착은 적어도 60%이다. 일 실시양태에서, 리튬 8황화물의 상기 미립자에 의한 상기 용액에 있어서의 흡착은 적어도 87%이다. 일 실시양태에서, 리튬 8황화물의 상기 미립자에 의한 상기 용액에 있어서의 흡착은 적어도 93%이다. 일 실시양태에서, 리튬 8황화물의 상기 미립자에 의한 상기 용액에 있어서의 흡착은 적어도 97%이다.

일 실시양태에 있어서, 본 발명의 고체 합성 캐소드의 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성 미립자 재료는 탄소, 실리카, 알루미늄 산화물, 전이 금속 칼코겐화물, 및 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되며; 미립자 재료에 의한 이 강한 흡착은 미립자 재료 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 미립자 재료와의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 40%의 리튬 8황화물 흡착의 특징이 있다.

일 실시양태에서, 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성 미립자 재료는 탄소로 이루어져 있다. 본 발명에 있어 적당한 미립자 탄소는, 탄소 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 탄소와의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 40%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, 탄소 에로겔(예를 들어, 캘리포니아, 새크라멘토의 GenCorp Aerojet로부터 구득가능), PRINTEX XE-2, BLACK PEARL 2000, 및 FW200를 포함하나, 그에 한정되지는 않는다. 본 발명의 우선하는 미립자 탄소는 탄소 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 탄소와의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 60%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, BLACK PEARL 2000, 및 FW200를 포함하나, 그에 한정되지는 않는다. 본 발명의 특히 우선하는 미립자 탄소는 탄소 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 탄소와의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 87%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, FW200를 포함하나, 그에 한정되지는 않는다. 본 발명의 더 각별하게 우선하는 미립자 탄소는 탄소 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 탄소와의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 93%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, FW200를 포함하나, 그에 한정되지는 않는다. 본 발명의 가장 각별하게 우선하는 미립자 탄소는 탄소 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 탄소와의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 97%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이다.

본 발명의 고체 합성 캐소드에 있어서의 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착에 적당하지 않은 미립자 탄소는 탄소 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 탄소와의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 40% 이하의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, SAB-50, PRINTEX L(오하이오, 아컨의 Degussa 사로부터 구득가능한 탄소의 상품명), PRINTEX L6(오하이오, 아컨의 Degussa 사로부터 구득가능한 탄소의 상품명), Monarch 700(매서쉴세츠, 빌러리카의 Cabot 사로부터 구득가능한 탄소의 상품명), 및 XE72R을 포함하나 그에 한정되지는 않는다.

일 실시양태에서, 용해가능 폴리황화물의 상기 강한 흡착을 가지는 비전기활성 미립자 재료는 실리카로 이루어져 있다. 본 발명에 적당한 실리카는 실리카 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 실리카와의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 40% 이하의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, 실리카 에로겔(예를 들어, 캘리포니아, 새크라멘토의 GenCorp Aerojet 사로부터 구득가능), CABOSIL M5, AEROSIL 380, 및 CABOSIL 530(IL, Tuscola의 Cabot 사로부터 구득가능한 실리카의 상품명)을 포함하나 그에 한정되지는 않는다. 본 발명의 우선하는 미립자 실리카는 실리카 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 실리카와의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 60%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, AEROSIL 380 및 CABOSIL 530을 포함하나 그에 한정되지는 않는다. 본 발명의 각별히 우선하는 미립자 실리카는 실리카 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 실리카와의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 87%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, CABOSIL 530을 포함하나 그에 한정되지는 않는다. 본 발명의 더 각별히 우선하는 미립자 실리카는 실리카 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 실리카와의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 93%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, CABOSIL 530을 포함하나 그에 한정되지는 않는다. 본 발명의 가장 각별히 우선하는 미립자 실리카는 실리카 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 실리카와의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 97%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이다.

본 발명의 고체 합성 캐소드에 있어 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착에 적당하지 않은 미립자 실리카는 실리카 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 실리카와의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 40% 이하의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, CABOSIL TS720(일리노이즈, 투스콜라의 Cabot 사로부터 구득가능한 실리카의 상품명) 및 CABOSIL L90(일리노이즈, 투스콜라의 Cabot 사로부터 구득가능한 실리카의 상품명)를 포함하나 그에 한정되지는 않는다.

일 실시양태에서, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성 미립자 재료는 알루미늄 산화물로 이루어져 있다. 본 발명에 있어 적당한 알루미늄 산화물은 알루미늄 산화물 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 알루미늄 산화물과의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 40%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, 의베마이트(pseudo-boehmite)를 포함하나 그에 한정되지는 않는다.

여기에 사용되는 용어 "의베마이트"는 화학식 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 단 x 는 1.0에서 1.5까지의 범위,를 가지는 수화 알루미늄 산화물을 말한다. "의베마이트"와 동의의 용어는 "베마이트", "AlOOH", 및 "수화 알루미늄"을 포함한다. 여기에 "의베마이트"로 칭한 재료는, 예를 들어, 탈수 알루미늄(알파-알루미늄과 감마-알루미늄 따위의, Al_2O_3)와 식 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 단 x 는 1.0 미만이거나 1.5 이상,의 수화 알루미늄 산화물과는 다르다.

본 발명의 우선하는 미립자 알루미늄 산화물은 알루미늄 산화물 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 알루미늄 산화물과의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 60%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, 의베마이트를 포함하나 그에 한정되지는 않는다. 본 발명의 각별히 우선하는 미립자 알루미늄 산화물은 알루미늄 산화물 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 알루미늄 산화물과의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 87%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, 의베마이트를 포함하나 그에 한정되지는 않는다. 본 발명의 보다 각별히 우선하는 미립자 알루미늄 산화물은 알루미늄 산화물 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 알루미늄 산화물과의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 93%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, 가장 각별히 우선하는 미립자 알루미늄 산화물은 알루미늄 산화물 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 알루미늄 산화물과의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 97%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이다.

본 발명의 고체 합성 캐소드에 있어서의 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착에 적당하지 않은 미립자 알루미늄 산화물은 알루미늄 산화물 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 알루미늄 산화물과의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 40% 이하의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이다.

일 실시상태에 있어서, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성 미립자 재료는 비전기활성 전이 금속 칼코겐화물로 이루어져 있다. 여기에 사용되는 바와 같은 용어 "비전기활성 전이 금속 칼코겐화물"은, 전이 금속은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Nb, Mo, Ta, W, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Ru, Rh, Pd, Hf, Re, Os, 및 Ir로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이며, 칼코겐화물은 O, S, 및 Se로부터 선택되는 적어도 하나인, 비전기활성 재료를 의미한다. 본 발명에 있어 적당한 미립자 전이 금속 칼코겐화물은 칼코겐화물 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 전이 금속 칼코겐화물과의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 40%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, 결정성 바나듐 산화물 에로겔을 포함하나 그에 한정되지는 않는다. 본 발명의 우선하는 미립자 전이 금속 칼코겐화물은 칼코겐화물 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 전이 금속 칼코겐화물과의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 60%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, 결정성 바나듐 산화물 에로겔을 포함하나 그에 한정되지는 않는다. 본 발명의 각별히 우선하는 미립자 전이 금속 칼코겐화물은 칼코겐화물 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 전이 금속 칼코겐화물과의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 87%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, 결정성 바나듐 산화물 에로겔을 포함하나 그에 한정되지는 않는다. 본 발명의 더 각별히 우선하는 미립자 전이 금속 칼코겐화물은 칼코겐화물 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 전이 금속 칼코겐화물과의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 93%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, 결정성 바나듐 산화물 에로겔을 포함하나 그에 한정되지는 않는다. 본 발명의 가장 각별히 우선하는 미립자 전이 금속 칼코겐화물은 칼코겐화물 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 전이 금속 칼코겐화물과의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 97%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, 결정성 바나듐 산화물 에로겔을 포함하나 그에 한정되지는 않는다.

본 발명의 고체 합성 캐소드에 있어 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착에 적당하지 않은 미립자 전이 금속 칼코겐화물은 칼코겐화물 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 전이 금속 칼코겐화물과의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 40% 이하의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이다.

일 실시양태에서, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성 미립자 재료는 금속으로 이루어져 있다. 금속으로 이루어지는 미립자 재료는 본래 순금속이거나 금속합금, 또는 임의로, 예를 들어, 탄소 상의 팔라듐 따위, 또 다른 재료의 표면에 퇴적된 금속일 수가 있다. 본 발명에 있어 적당한 미립자 금속은 금속 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 금속과의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 40%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이며, 팔라듐, 동, 니켈, 은, 철, 코발트, 망강, 크롬, 백금, 및 금을 포함하나 그에 한정되지는 않는다. 본 발명의 우선하는 미립자 금속은 금속 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 금속과의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 60%, 그리고 특히 바람직하게 87%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이다. 본 발명의 보다 각별하게 우선하는 미립자 금속은 금속 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 금속과의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 93%의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이다.

본 발명의 고체 합성 캐소드에 있어 폴리황화물의 강한 흡착에 적당하지 않은 미립자 금속은 금속 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 금속과의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 40% 이하의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것이다.

전기활성 황함유 캐소드 재료

본 발명의 일 양상은 (a) 산화의 상태에서, 식 $-S_m$ - 다만 m 은 3~10의 정수,의 폴리황화물 몫을 함유하는 전기활성 황함유 캐소드 재료와, (b) 여기에 기술된 바와 같이, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성 미립자 재료를 함유하는, 전류산출 전지에 이용하는 고체 합성 캐소드에 관한 것이다.

용어 "황함유 캐소드 재료"는 여기에 사용되는 바와 같이, 전기화학적 활동이 황-황 공유결합의 파괴 또는 형성을 수반하는 어떤 형태의 원소황을 함유하는 캐소드 활성 재료에 관계되는 것이다.

본 발명의 실행에 있어 유용한 전기활성 황함유 캐소드 재료의 성질은 크게 변화할 수도 있다. 원소황의, 또 황함유 재료의, 전기활성 특징은 기술분야에 잘 알려져 있으며, 충전지의 방전 또는 캐소드 환원사이클 중 리튬산염의 또는 리튬 이온 황화물의 가역형성을 포함한다.

일 실시양태에 있어서, 전기활성 황함유 캐소드 재료는 원소황으로 이루어져 있다.

일 실시양태에 있어서, 전기활성 황함유 캐소드 재료는 유기, 즉, 황원자들과 탄소원자들 양자로, 이루어져 있다.

일 실시양태에 있어서, 전기활성 황함유 캐소드 재료는 폴리머의 것이다. 일 실시양태에서, 폴리머의 전기활성 황함유 캐소드 재료는 탄소-황 폴리머로 이루어져 있으며, 폴리황화물 몫 $-S_m$ -은, 사이드 그룹 상의 그의 황 말단 원자의 하나 또는 양자에 의하여 상기 탄소-황 폴리머 재료의 폴리머 배골 사슬에 공유결합돼 있다. 일 실시양태에서, 폴리머의 전기활성 황함유 캐소드 재료는 탄소-황 폴리머로 이루어져 있으며, 폴리황화물 몫 $-S_m$ -은, 상기 폴리황화물 몫의 황 말단 원자의 공유결합에 의해 상기 탄소-황 폴리머의 폴리머 배골 사슬 내에 통합돼 있다.

폴리머의 전기활성 황함유 재료의 예들은 식 $(CS_x)_n$ 과 $(C_2S_2)_n$ 의, 일 이상의 탄소-황 화합물을 함유하는 그런 것들이나 그에 한정되지는 않는다. 일반식 $(CS_x)_n$ (식 I) 다만 x 는 1.2에서 2.3까지의 범위, n 은 2 이상의 정수,의 조성물이 Okamoto 및 그외의 미국특허 제 5,441,831 호에 기재돼 있다. 추가의 예들은 Skotheim 및 그외의 미국특허 제 5,601,947 및 5,690,792 호에 기재된, x 가 2.3이상에서 약 50까지의 범위이고 n 이 2 또는 그 이상인, 그런 것들을 포함한다.

게다가 폴리머의 전기활성 황함유 재료의 예들은 Skotheim 및 그외의 미국특허 제 5,529,860 호와 동시계속 미국출원 번호 08/602,323에 기재된 바와 같은, 일반식 $-(C_2S_2)_n-$ (식 II) 다만 z 는 1 이상에서 약 100까지의 범위이고 n 은 2 또는 그 사상인, 그런 것들이다.

일반식 I 과 II 의 우선의 재료들은, 그들의 산화상태에서, 식 $-S_m$ - 다만 m 은 3 또는 그 이상이거나 더 바람직하기는 3에서 10까지의 정수,의 폴리황화물 몫을 함유한다. 일 실시양태에서, m 은 3에서 6까지의 정수이다. 일 실시양태에서, m 은 3에서 8까지의 정수이다. 일 실시양태에서, m 은 6에서 10까지의 정수이다. 일 실시양태에서, 폴리황화물 결합은 $-S-S-S-$ (즉, 삼황화물)를 함유한다. 일 실시양태에서, 폴리황화물 결합은 $-S-S-S-S-$ (즉, 사황화물)를 함유한다. 일 실시양태에 있어서, 폴리황화물 결합은 $-S-S-S-S-S-$ (즉, 오황화물)를 함유한다. 일 실시양태에서, 폴리황화물 결합은 $-S-S-S-S-S-S-$ (즉, 육황화물)를 함유한다. 일 실시양태에서, 폴리황화물 결합은 $-S-S-S-S-S-S-S-$ (즉, 칠황화물)를 함유한다. 일 실시양태에서, 폴리황화물 결합은 $-S-S-S-S-S-S-S-S-$ (즉, 팔황화물)를 함유한다.

폴리머 전기활성 황함유 재료의 배골은 공유결합 $-S_m$ - 사이드 그룹 뿐 아니라 $-S_m$ - 주 사슬 결합을 함유할 수도 있다. 복수 결합의 황 원자의 존재로 인해, $-S_m$

- 다만 m 은 3 또는 그 이상과 같은 정수,은 이들 재료에 있어서, 그들은 이황화물 결합 -S-S-만을 함유하는 대응의 재료들보다 매우 높은 에너지 밀도 또는 비용량을 지닌다.

타의 우선하는 폴리머의 전기활성 황함유 재료들은, 같은 날 출원의 "전기화학 전지에 사용하는 전기활성, 에너지 저장, 고가교의, 폴리황화물 함유 유기 폴리머"제하의 동시계속 미국출원에 기재된, 탄소환식 반복 기를 함유하는 그런 것들이다.

본 발명의 폴리머 전기활성 황함유 재료들은, 황을 약 50 중량 퍼센트와 98 중량 퍼센트 사이에 내포하는 원소 조성물을 전형적으로 가지고 있다. 우선의 폴리머 전기활성 황함유 재료는 황을 75 중량 퍼센트 이상을 가지고 있다. 특히 우선하는 폴리머 전기활성 황함유 재료는 86 중량 퍼센트 이상의 황을 가지며, 가장 각별하게 우선하는 것은 90 중량 퍼센트 이상의 황을 가진 폴리머 전기활성 황함유 재료이다.

고체 합성 캐소드의 탄소-황 폴리머 재료로 인해, 방전 중에는 폴리황화물이 형성된다. 여기에 사용되는 바와 같은, 용어 "폴리황화물"은 2 이상의 S^- 기가 존재하는 황함유 재료를 의미한다. 유기황 재료의 이황화물은 환원이나 방전 중에 폴리황화물(RS^- , 다만 R은 둘 이상의 S^- 기가 부착되는 유기황 몹)을 형성한다. 탄소-황 폴리머 재료가 다수의 ($-S_m-$) 기 다만 m 은 3에서 10까지의 정수,를 내포하기 때문에, 그들은 환원이나 방전 중에 일반식 ($R'S_x^-$) 다만 x 는 2 이상, R' 는 폴리황화물 기가 부착되는 탄소-황 몹,의 유기 폴리황화물을 형성한다. 이들 폴리황화물은, 폴리머 배골에 대한 그들의 부착으로 인해 전형적으로 불용해성이지만, 계속 방전시에는, 그들이 더 환원되어 다소의 용해가능 유기 폴리황화물과 식 (S_x^{2-}) 다만 x 는 2 이상,의 무기의 폴리황화물을 형성하게 된다.

비록 탄소-황 폴리머 재료가, 소량의 용해가능 황화물로 인해서와 그리고 복수의 폴리황화물 결합과 전형적으로 높은 중량 퍼센트의 황(50 퍼센트 이상, 때로는 85 중량 퍼센트 이상)으로부터의 보다 높은 비용량으로 인해서, 캐소드 활성 재료로서 유기황 재료 이상의 향상을 보일지라도, 기에는 탄소-황 재료의 전기화학 사이클링 중에 용해가능 유기 폴리황화물과 무기의 폴리황화물의, 어떤 형성이어전히 있다. 본 발명의 비전기활성 미립자 재료는 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착 가지어, 고체 합성 캐소드으로부터의 그들의 외부확산을 지연시킴에 의하여 충전 중의 그들의 이용도를 증진시켜 탄소-황 폴리머 재료를 재생성하게 되며 가역 용량 및 충전 효율 특성을 향상시키게 된다.

고체 합성 캐소드

본 발명의 일 양상은 전류산출 전지에 사용하는 고체 합성 캐소드에 관한 것이며, 그 합성 캐소드는 (a) 산화의 상태에서, 식 $-S_m-$ 다만 m 은 3에서 10까지의 정수,의 폴리황화물 몹을 함유하는, 전기활성 황함유 캐소드 재료와, (b) 여기에 기술된 바와 같이, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성 미립자 재료로 이루어져 있다.

일 실시양태에 있어서, 고체 합성 캐소드는 전기활성 황함유 캐소드 재료와,용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성 미립자 재료로 이루어지는 혼합물로 제조되며, 그 혼합물이 기판에 배치되어 있다. 선택적으로, 그 혼합물은 전지의 전기화학적 재순환가능성과 용량을 더 향상시키는 전도성 첨가제, 폴리머 결합제, 전해질 및 타의 첨가제를 더 함유하여도 좋다.

일 실시양태에 있어서, 본 발명의 고체 합성 캐소드는 충전공정 중 및 전지의 사이클링 중, 전해질에 대한 접근을 더 향상시키게 캐소드 코팅 층에 부가되는 비전기활성 금속 산화물을 또한 함유한다. 이는, 단지 전기활성 황함유 재료(예를 들어, 원소황과 탄소-황 폴리머 재료)와 본 발명의 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성 미립자 재료로 달성되는 이상, 에너지 밀도와 용량을 증대시킴에 있어 특히 유익하다. 이들 비전기활성 금속 산화물의 예들은, 금속 산화물 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 금속 산화물과의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 적어도 40% 이하의 리튬 8황화물을 흡착시키는 실리카, 알루미늄 산화물, 규산염, 및 티타늄 산화물을 포함하며, CABOSIL TS720 및 CABOSIL L90을 포함하나 이들에 한정되지는 않는다.

전기활성 황함유 재료, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성 재료 및 전도성 첨가제, 폴리머 결합제, 전해질, 비전기활성 금속 산화물, 및타의 첨가제 따위의 임의 성분의 고체 합성 캐소드에 있어서의 상대적 총량은 크게 변경할 수도 있다. 일반적으로 이들 상대적 양은 전기활성 캐소드 재료 존재의 양, 캐소드의 에너지 저장 용량, 및 전류산출 전지의 고체 합성 캐소드의 전기화학적 성능을 최적화하도록 실험에 의하여 결정되어 선택된다. 전형적으로, 본 발명의 고체 합성 캐소드에 사용되는 전기활성 황함유 재료의 총량은 약 50 중량 퍼센트로부터 96 중량 퍼센트까지 변경하게 된다. 우선하는 것은 60 중량 퍼센트와 96 중량 퍼센트 사이의 황함유 재료로 이루어지는 고체 합성 캐소드이다. 특히 우선하는 것은 80 중량 퍼센트 이상을 함유하는 그런 것들이다.

고체 합성 캐소드에 있어서의 황함유 캐소드 활성 재료와, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성 미립자 재료의 상대적인 총량은, 충분한 강하게 흡착하는 미립자 재료가 존재하는 한 크게 변화할 수도 있어, 전지에 캐소드 활성 재료의 장전에 대한 용량 밀도 요구와 일치하는 황함유 캐소드 활성 재료의 충분한 이용과 사이클링을 위해, 용해가능 폴리황화물의 흡착을 효율적으로 제공하게 된다. 전형적으로, 고체 합성 캐소드에 사용되는 비전기활성 미립자 재료를 강하게 흡착시키는 양은 캐소드 코팅 층의 황함유 캐소드 활성 재료의 약 5 중량 퍼센트로부터 약 100 중량 퍼센트까지 변경하게 된다. 우선하는 고체 합성 캐소드는 황함유 캐소드 활성 재료의 중량을 토대로 5 중량 퍼센트와 50 중량 퍼센트 사이를 함유하는 그런 것들이다. 가장 우선하는 고체 합성 캐소드는 황함유 캐소드 활성 재료의 중량을 토대로 10 중량 퍼센트와 25 중량 퍼센트 사이를 함유한다.

본 발명의 고체 합성 캐소드는, 통상 그들의 전기적 및 전기화학적 특성을 향상시키는 물론 그들의 제조를 향상시키거나 단순화 시키게 전도성 첨가제, 폴리머의 결합제, 전해질, 및 타의 첨가제의 군으로부터 선택되는 일 이상의 재료를 또한 함유하여도 좋다.

유용한 전도성 첨가제들은 고체 합성 캐소드의 대부분의 전기활성 재료에 전기연결성을 제공하는 그런 전도성 재료이다. 유용한 전도성 재료의 예들은 전도성 탄소(예를 들어, 카본블랙), 흑연, 금속 박편, 금속분말, 및 전기 전도성 폴리머를 포함하나 그들에 한정되지는 않는다. 이들 유용한 전도성 첨가제가 미립자 재료일 경우, 본 발명에 있어서의 유용한 미립자 전도성 첨가제는 전도성 첨가제 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2 대 1에서 존재하는 전도성 첨가제와의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 40% 이하의 리튬 8황화물을 흡착시키는 그런 것들이며, SAB-50, PRINTEX L, PRINTEX L6, M700, 및 XE72R을 포함하나 그들에 한정되지는 않는다.

본 발명의 합성 캐소드에 또한 유용한 전도성 첨가제는 동일자 출원의, "카본 나노섬유와 전기활성 황 화합물을 가진 전기화학 전지" 제하의 본 출원인의 동시계속 미국특허출원에 기술된 비활성화 나노섬유이다.

폴리머 결합제 재료의 선택은, 그 것이 고체 합성 캐소드 활성 재료에 관해 불활성인 한, 크게 변경하여도 좋다. 유용한 결합제들은 충전지 전극 합성의 처리를 용이하게 하며 전극제조 기술에 숙련한 이들에게 일반적으로 알려져 있는 그런 재료들이다. 유용한 결합제의 예들은 폴리테트라플루오로에틸렌 따위의 유기 폴리머, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 고무, 폴리에틸렌 산화물(PEO), 폴리프로필렌 산화물, UV 큐러블 메타크릴레이트, 및 히트 큐러블 디비닐 에테르를 포함하나 그들에 한정되지는 않는다. 타의 유용한 결합제의 예들은 동일자 출원의 "양이온 폴리머와 전기활성 황 화합물을 가진 전기화학 전지" 제하의 출원인의 동시계속 미국출원에 기재된 바와 같이, 제4 암모늄 염 기를 가진 양이온 폴리머이다.

본 발명의 고체 합성 캐소드에 유용한 전해질의 예들은 전해질 재료가 전기화학적으로 또 화학적으로 애노드와 합성 캐소드 재료에 관하여 안정하여 애노드와 캐소드 간의 이온의 수송을 손쉽게 하며, 전자적 비전도성이어서 애노드와 캐소드 간의 단락을 방지하게 되는 한, 이온을 저장하고 수송하는 것이 가능한 액체, 고체, 또는 고체와 같은 재료를 포함하나 그들에 한정되지는 않는다.

폴리머 결합제와 전도성 첨가제가 요구되는 그런 경우에는, 결합제와 전도성 첨가제의 양은 널리 변경할 수도 있으며, 존재하는 양은 바라던 성능에 좌우되게 된다. 전형적으로, 결합제와 전도성 첨가제가 사용되는 경우, 결합제의 양은 크게 변하게 되나 일반적으로 고체 합성 캐소드의 약 15 중량 퍼센트 이하가 된다. 우선하는 양은 10 중량퍼센트 이하이다. 사용되는 전도성 첨가제의 양도 또한 크게 변하게 되나 전형적으로 고체 합성 캐소드의 15 중량 퍼센트 이하가 되게 된다. 전도성 첨가제의 우선하는 양은 12 중량 퍼센트 이하이다. 본 발명의 강한 흡착의 비전기활성 미립자 재료양이온 폴리머가 예를 들어, PRINTEX XE-2 탄소 미립자와 같은 전기적인 전도성이고, 고체 합성 캐소드에 존재하는 경우, 전도성 첨가제의 양은 영이 되거나 그들의 전형적 수준으로부터 매우 감소될 수도 있다.

본 발명의 고체 합성 캐소드는 집전장치를 또한 함유할 수도 있다. 본 발명에 사용하는 적당한 집전장치는 고체 전기활성 황함유 캐소드에 대한 기술에 알려진 그런 것들이다. 집전장치의 예들은 금속막, 박, 망, 및 예를 들어 니켈, 티타늄, 알루미늄, 주석, 및 스테인리스 강 따위의 금속으로 제조된 확장 금속 격자와, 알루미늄, 스테인리스 강, 니켈, 티타늄, 및 주석 따위의 금속으로 이루어지는 전도성 층을 가진 플라스틱 막을 포함하나 그들에 한정되지는 않는다. 상기 금속의 집전장치는 금속 층에 피복된 전도성 탄소나 흑연을 함유하는 층을 임의로 가지어도 좋다.

합성 캐소드 제조방법

본 발명의 일 양상은 여기에 기술된 바와 같은, 고체 합성 캐소드를 제조하는 방법에 속한다.

한 방법은 전기활성 황함유 캐소드 재료, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착과제 임의로 폴리머 결합제, 전도성 첨가제, 전해질, 비전기활성 금속 산화물과, 그리고 건조 고체로서나 용제 또는 용제들의 혼합물의 슬러리로서의 타의 첨가제의 물리적 혼합물을 이용한다. 이 혼합물은 예를 들어 캐스팅, 닥터 블레이드 코팅, 롤 코팅, 딥 코팅, 사출 코팅, 캘린더링 코팅, 및 기술분야에 알려진 타의 수단에 의하여, 바람직한 치수의 고체 캐소드 구조로 제조된다.

각종 구성요소의 혼합은 구성요소의 바람직한 용해 또는 분산이 획득되는 한 가종의 방법 중 어느 것을 이용하여 달성되어도 좋다. 혼합의 적당한 방법은 기계적 교반, 분쇄, 초음파 처리, 볼 뺑기, 샌드 뺑기, 및 충돌 뺑기를 포함하나 그에 한정되지는 않는다.

일단 형성되면, 고체 합성 캐소드는 전기활성 재료의 바람직한 두께, 다공성, 및 용적 밀도를 가진 고체 합성 캐소드를 제공하게 임의로 캘린더되어도 좋다.

따라서, 일 실시양태에서, 본 발명은 고체 합성 캐소드를 조제하는 방법에 속하며, 상기 방법은:

(a) 여기에 기술한 바와 같은 전기활성 황함유 재료와 여기에 기술한 바와 같은 제4 암모늄 염 기를 함유하는 양이온 폴리머의, 액체 매질(liquid medium)에의 분산, 현탁 또는 용해;

(b) 단계 (a)에서 형성된 혼합물의 기판 상에의 캐스팅 또는 단계 (a)에서 형성된 혼합물의 주형 내의 배치; 및

(c) 바람직한 형태 또는 형식의 고체 또는 겔과 같은 합성 캐소드를 형성하게 단계 (b)의 혼합물로부터의 액체의 일부 또는 전부의 제거,의 단계들로 이루어지는 것이다.

본 발명의 방법의 사용이 적당한 액체 매질의 예들은 수성 액체, 비수성 액체, 및 그의 혼합물을 포함하나 그에 한정되지는 않는다. 우선하는 액체들은 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 1-프로판올, 부타놀, 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄, 아세톤, 톨루엔, 키실렌, 아세토니트릴, 헵탄, 및 시클로헥산 따위 비수성 액체이다.

임의로, 비양이온 폴리머 결합제, 전도성 첨가제, 비전기활성 금속 산화물, 및 타의 첨가제들이 통상 용해, 분산, 또는 혼합을 수반하는 단계의 방법에 있어서의 일 이상의 여러 단계에서 혼합물에 첨가되어도 좋다. 상기의 첨가제들은 가끔 접착, 점착, 집전, 및 이온수송을 조장한다.

본 발명의 고체 합성 캐소드 제조의 또 다른 방법은, 보통 직경이 25 마이크로 이하, 본 발명의 비전기활성 미립자 재료를 함유하는 캡슐 봉입층으로 개별적으로 피복된, 황함유 재료로 이루어진 고체 합성 캐소드를 편입한다. 재료의 그러한 "코어셸(core-shell)" 구성으로 제조된 고체 합성 캐소드를 도 1에 보이고 있다. 여기서, 집전장치(2)와 접촉상태의 고체 합성 캐소드 층(1)은 합성 캐소드의 미립자로 이루어져 있다. 각 합성 캐소드 미립자는, 본 발명의 비전기활성 미립자 재료를 함유하는 지연 방벽 층의 외각(4)을 가진 황함유 캐소드 활성 재료의 코어(3)으로 이루어진다. 임의로, 그러한 고체 합성 캐소드는 여기에 기술된 바와 같은 전도성 재료, 결합제, 및 타의 첨가제로 이루어지는 충전제(5)를 함유하여도 좋다.

도 2는 집전장치(2)와 접촉하고 있는 고체 합성 캐소드 구조(1)의 그림으로, 고체 합성 캐소드는 본 발명의 비전기활성 미립자 재료와, 또 임의로 비양이온 결합제, 전도성 재료, 및 여기에 기술된 바와 같은 타의 첨가제를 또한 함유하는 액체 매질에 황함유 캐소드 재료(6)를 분산시키며, 여기에 기술된 바와 같이 그 매질을 코팅하여 건조시키어, 비전기활성 미립자 재료와, 또 임의로 타의 첨가제를 함유하는 페이즈(7)에 분산된 황함유 캐소드 재료(6)의 매트릭스를 형성하게 되는 방법에 의해 제조되었다. 페이즈(7)는 전류산출 전지의 고체 합성 캐소드로부터 전해질이 나 타의 층 또는 부분의 용해가능 폴리황화물의 수송을 지연시킨다.

본 발명의 고체 합성 캐소드의 또 다른 방법은, 황함유 캐소드 재료로 이루어지는 코팅이 도 3에 보인 바와 같이, 본 발명의 비전기활성 미립자 재료로 이루어지는 얇은 밀착막 코팅에 의하여 캡슐에 넣어지거나 함침되는 경우의 그것이다. 여기서, 집전장치(2)와 접촉하고 있는 황함유 캐소드 구조(8)는 비전기활성 미립자 재료로 이루어지는 층(9)으로 효과적으로 캡슐에 넣어져 있다. 구조(8)와 층(9) 모두는, 여기에 기술된 바와 같이, 본 발명의 결합제, 전도성 재료, 및 타의 첨가제를 임의로 함유하여도 좋다.

본 발명에 유용한 또 하나의 방법은, 황함유 캐소드 활성 재료와, 또 임의로 전도성 충전제와 결합제가 본 발명의 비전기활성 미립자 재료의 교상체의 솔(colloidal sol), 예를 들어, 베마이트 솔 또는 결정성 바나듐 산화물 솔, 로 이루어지는 액체 매질에 현탁되거나 분산되는, 솔-젤 방법에 의한 고체 합성 캐소드의 제조에 관한 것이다. 코팅의 건조과정 중에, 솔-젤, 또는 젤이 무기 폴리머화 반응으로 솔에서 형성되어 전형적으로 초미세 기공을 가진 상호연락의, 단단한 망상구조로 끝난다.

이들 솔-젤 방법은 적어도 둘의 상이한 구성의 고체 합성 캐소드를 마련하는 데 이용될 수도 있다. 하나는, 미립자의 황함유 캐소드 활성 재료가 본 발명의 비전기활성 미립자 솔-젤 재료를 함유하는 층으로 캡슐에 넣어지는 구성에 관한 것이다. 다른 것은, 황함유 캐소드 활성 재료가 본 발명의 비전기활성 미립자 소-젤 재료를 함유하는 연속 망상구조에 묻히는 합성 구조에 관한 것이다.

재충전가능 축전지 및 그의 제조방법

본 발명의 한 양상은,

- (a) 애노드와;
- (b) 여기에 기술된 바와 같은, 고체 합성 캐소드; 및
- (c) 상기 애노드와 캐소드 간에 삽입된 전해질,

로 이루어져 있는 전류산출 전지에 속한다.

본 발명의 또 다른 양상은,

- (a) 애노드를 마련하고;
- (b) 여기에 기술된 바와 같이, 고체 합성 캐소드를 마련하며;
- (c) 상기 애노드와 캐소드 사이의 전해질을 에워싸는,

단계들을 함유하는, 전류 출 전지를 형성하는 방법에 속한다.

일 실시양태에서, 전류산출 전지는 2차(재충전가능의) 전류산출 전지이다.

본 발명의 전기화학 전지에 적당한 애노드 활성 재료는 일 이상의 금속과 일 이상의 합금의, 일 이상의 금속 또는 금속합금 또는 혼합물을 포함하나 그에 한정되지는 않으며, 상기 금속은 주기표의 Group I A 및 Group II A 금속으로부터 선택된다. 적당한 애노드 활성 재료의 예들은 리튬 도프의 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌, 폴리피롤 등 따위의 전도성 폴리머를 삽입한 알칼리금속과 흑연과 탄소를 삽입한 알칼리금속을 포함하나 그에 한정되지는 않는다. 리튬을 함유하는 애노드 활성 재료는 본 발명의 전지의 애노드에 특히 유용하다. 우선하는 애노드 재료들은 리튬 금속, 리튬-알루미늄 합금, 리튬-주석 합금, 리튬 삽입 탄소, 및 리튬 삽입 흑연이다.

축전지에 사용되는 전해질은 이온의 저장과 수송을 위한 매질로서 기능하며, 고체 전해질의 특별한 경우에 있어서, 이들 재료는 애노드와 캐소드 간의 격리체 재료로서 추가적으로 기능하게 된다. 이온을 저장하여 수송할 수 있는 어떠한 액체, 고체, 또는 고체와 같은 재료는, 그 재료가 애노드와 캐소드에 관하여 전기화학적으로 또 화학적으로 불활성이고, 그 재료가 애노드와 캐소드 간의 이온의 수송을 조장하며, 그 재료가 애노드와 캐소드 간의 단락을 방지하게 전자적으로 비전도시키는 한, 사용되어도 좋다.

본 발명에 사용하는 적당한 전해질의 예들은 액체 전해질, 젤 폴리머 전해질, 및 고체 폴리머 전해질로 이루어지는 군으로부터 선택되는 일 이상의 재료를 함유하는 유기 전해질을 포함하나 그에 한정되지는 않는다.

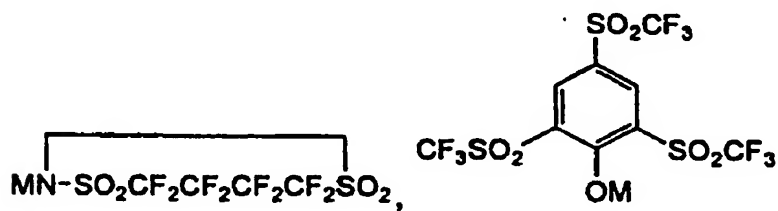
유용한 액체 전해질 용제의 예들은 N-메틸 아세타민, 아세토니트릴, 단산염, 설펜, 설포로레인, 글림, 실록산, 디옥솔레인, N-알킬 피롤리돈, 전기의 치환의 형태, 및 그들의 혼합물을 포함하나 그에 한정되지는 않는다.

이들 액체 전해질 용제는 젤폴리머의 전해질에 대한 젤형성(가소화)제로서 그들자신이 유용하다. 또한 유용한 젤폴리머의 전해질의 예들은 적당한 이온의 전해질 염이 부가된; 폴리에틸렌 산화물(PEO)), 폴리프로필렌 산화물, 폴리아크릴로니트릴, 폴리실록산, 폴리아미드, 폴리에테르, 설펜화 폴리아미드, 페르플루오린화 박막(Nafion TM 수지), 디비닐 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜-비스-(메틸 아크릴레이트), 폴리에틸렌 글리콜-비스-(메틸 메티크릴레이트), 전술한 것의 유도체, 전술한 것의 코폴리머, 전술한 것의 가교 및 망상 구조, 및 전술한 것의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 폴리머를 함유하는 것들을 포함하나 그들에 한정되지는 않는다.

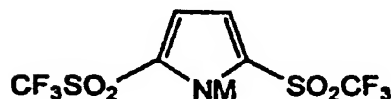
유용한 고체 폴리머 전해질의 예들은 적당한 이온의 전해질 염이 부가된; 폴리에틸렌 산화물(PEO)), 폴리프로필렌 산화물, 폴리아미드, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리실록산, 전술한 것의 유도체, 전술한 것의 코폴리머, 전술한 것의 가교 및 망상 구조, 및 전술한 것의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 폴리머를 함유하는 것들을 포함하나 그들에 한정되지는 않는다.

유기 전해질에 대한 기술분야에 알려진 바와 같은 용제, 젤화제, 및 이온 전도성 폴리머에 더하여, 역시 기술분야에 알려진 바와 같이, 일 이상의 이온 전해질 염을 또한 함유하여 이온 도전성을 증대시키게 된다.

본 발명에 사용하는 이온 전해질 염의 예들은 MClO_4 , MAF_6 , MSO_3CF_3 , MSO_3CH_3 , MBF_4 , MB(Ph)_4 , MPF_6 , $\text{MC(SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{MN(SO}_2\text{CF}_3)_2$.



등 다만 M은 Li 또는 Na,를 포함하나 그에 한정되지는 않는다. 본 발명의 실행에 있어 유용한 타의



전해질 염들은 Lee 및 그외의 미국특허 제 5,538,812 호에 개시돼 있다. 우선하는 이온 전해질 염은 LiSO_3CF_3 (lithium triflate)와 $\text{LiN}(\text{SOCF}_3)_2$

(lithium imide)이다.

본 발명의 수종의 실시양태를, 예증을 위해서일 뿐이며 한정을 위해서 제시하는 것이 아닌, 하기의 실시예들에서 설명한다.

실시예 1

Li_2S_8 (리튬 8황화물) 따위의 용해가능 리튬 폴리황화물 용매화물에 대한 각종 비전기활성 미립자 재료의 상대 흡착 강도를 산정하는 데 하기의 일반 절차를 이용하였다. 평가할 비전기활성 미립자 재료를 진공하에 80°C 에서 18시간 건조시켰다. 아르곤 충전의 글로브 박스에 25°C 에서 건조 테트라글립의 리튬 8황화물의 30 mM(0.03 M)용액 10 ml에 비전기활성 미립자 재료 0.5 g을 추가하였다. 이 분산을 18 시간 교반하였다. 다음 밀봉의 원심 튜브에 옮기어 아르곤 하에 4000 rpm에서 30분 간 원심분리하였다. 상정액(supernatant liquid)을 0.45 마이크로미터 필터를 통해 여과하여 리튬 8황화물에 대해 450 nm의 흡수도 대역을 이용한 흡수분광학에 의해 분석하였다. 용제에 남아 있는 리튬 8황화물의 농도를 테트라글립의 리튬 8황화물의 표준화 용액을 이용하여 생성된 교정곡선을 이용하여 계산하였다. 비전기활성 미립자 재료가 흡착시킨 리튬 8황화물의 양은 이 때 용액으로부터의 리튬 8황화물의 손실에서 계산하였다. 표 1은 리튬 8황화물에 대한 각종의 탄소, 실리카, 및 타의 미립자 재료의 흡착 강도를 요약하고 있다.

[표 1]

리튬 8황화물에 대한 각종의 탄소, 실리카, 및 타의 미립자 재료의					흡착 강도
샘플	표면적 ^a m^2/g	최종 Li_2S_8 농도 mM	흡착 Li_2S_8 의 중량 mg/g	포착 중량%	흡착 Li_2S_8 %
FW 200 ^a	460	17.30	152.8	15.3	94.2
Cabosil M5 ^b	100	12.88	92.7	9.3	57.1
Cabosil 530 ^b	200	2.06	151	15.1	93.1
Carbon Printex XE-2 ^a	1000	15.1	80.6	8.1	49.7
Carbon Aerogel ^c	250	15.2	79.8	8	49.3
Carbon BP 2000 ^b	1500	10.64	105	10.5	64.5
Aerosil 380 ^a	380	8.6	115.8	11.6	71.3
Pseudo-Boehmit ^e	15 ^d	3.17	145.1	14.5	89.4
Cabosil L90 ^b	90	19.8	55.1	5.5	34.0
Carbon Printex L ^a	150	24.2	31.1	3	19.3
Carbon SAB-50 ^e	84	25.72	23.2	2.3	14.3
Crystalline Vanadium Oxide Aerogel ^h	25	0.33	160.5	16.1	98.9

^a Degussa ^b Cabot Corporation ^c GenCorp Aerojet ^d Catalysts and Chemicals 사(일본, 도쿄); 7% 교상 베마이트 솔로서 물에 공급되어 욕내에서 의베마이트 분말에 건조시킨 Cataloid AS-3. ^e

Chevron¹ 제조자 공급⁹ 측정^h 140℃에서 열처리한 후 바나듐 아세토아세토네이트로 조제하여 전기활성이 아님.

실시예 2

원소황과 미립자 탄소 재료를 함유하는 고체 합성 캐소드를 아래의 방법으로 AA 전지에 제조하여 평가하였다. 85 중량 % 원소황, 10 중량 % PRINTEX XE2, 및 5 중량 % 폴리에틸렌 산화물(PEO) 결합제(펜실바니아, 워싱턴의 Polysciences 사로부터 구득가능한 5,000,000 분자량)의 캐소드 슬러리 제제를 용제로서 아세토니트릴을 사용하여, 종래의 기법으로 조제하였다. 그 슬러리를 집전장치로서 양극 피복의 18 마이크론 두께의 전도성 탄소 피복의 알루미늄 박 기판(매서츄세츠, 사우스 해들리의 Rexam Graphics로부터 구득가능한 제조번호 60303) 상에 갭 코터를 이용한 핸드 코팅에 의해 주조하여 코팅에 걸쳐 흐름공기를 마련하게 주변 공기를 배출하는 시험실 후드(hood)에서 건조시켰다. 코팅과 건조 과정을 기판의 제2 측면에 대해 반복하였다. 총 합성 캐소드 두께는 1.05 mg/cm²의 전기활성 황 장하의 12 마이크론이었다. 캐소드에 있어서의 원소황의 용적 밀도는 약 1050 mg/cm³이었다. 고체 합성 캐소드를 다음에는 50 마이크론의 리튬 박 애노드와 25 마이크론의 E25 SET ELA(일본 도쿄의 Tonen Chemical 사로부터 구득가능하며, 및 NY, 피츠포드의 Mobil Chemical 사, Films Division으로부터 또한 구득가능) 세퍼레이터를 가진 AA 전지로 하여 액체 전해질(1.0 M 리튬 트리플레이트 염(미네소타, St. Paul의 3M 사로부터 구득가능)을 가진 50% 1,3-아옥솔란, 35% 디글림, 10% 디메톡시에탄, 및 5% o-키실렌 용적을 충전하였다.

첫번째 방전-충전 사이클을 100 mA의 전류에서 행하였다. 후속의 방전을 275 mA의 전류로 행하였으며 200 mA의 전류로 충전을 행하였다. 도 4는 이 AA 전지에 대한 캐소드 코팅의 mA/cm²의 용적 용량을 보이고 있다. 첫번째 사이클 후, 이 용적 용량은 여전히 매우 높았으며(약 500 mAh/cm³) 60 사이클 이상 안정하였다. 10% SAB-50 탄소나 10% VULCAN XE72R 탄소를 10% PRINTEX XE-2 대신 사용한 것 외에는 유사한 AA 전지는 양 경우에 있어 10% PRINTEX XE-2 탄소를 가진 것 보다 10% 이상 낮은 두번째 방전-충전 사이클에서의 용적용량을 보였으며 60 사이클에 순환시키는 경우 이 용적 용량의 15% 이상을 손실하였다.

실시예 3

탄소-황 폴리머("전기화학 전지에 사용하는 전기활성의, 에너지저장의, 고가교의 폴리황화물함유 유기 폴리머" 제하의 공통 양수인 동일자 출원의 동시계속 미국출원의 실시예 2에 기재된 방법으로 제조)로 합성 캐소드를 제조하였다. 폴리머 미립자(전형적 평균 경 10 마이크론 이하)의 어떤 덩어리도 분산시키게 폴리머를 우선 예분쇄하였다. 중량으로, 70% 탄소-황 폴리머, 10% 전도성 탄소 안료 (PRINTEX XE-2), 5% 비활성화 PYROGRAF-III x탄소 나노섬유(오하이오, 세드라빌의 Applied Sciences 사로부터 구득가능한 탄소 나노섬유의 상품명), 5% 실리카 안료(AEROSIL 380), 및 10% 폴리에틸렌 산화물(펜실바니아, 워싱턴의 Polysciences 사로부터 구득가능한 5,000,000 분자량)을, 물과 n-프로판올(용적비 80:20)의 혼합 용제의, 세라믹 실린더를 함유하는 볼 밀 자에서 제제로 조제하였다. 슬러리의 고체 함량은 12 중량%였다. 그 혼합물을 20 시간동안 불 밀하였다. 그 슬러리를 집전장치로서 17.5 마이크론 두께의 전도성 탄소 피복의 알루미늄 박(Rexam Graphics, 제조번호 60303)의 양 측면 상에 (갭 코터 바를 이용한 수동 조작) 주조하였다. 코팅을 대기조건하에서 하룻 밤과 다음 60℃의 진공하에서 한시간을 건조시켰다. 결과의 건조 캐소드 코팅은, 0.63 내지 0.97 mg/cm² 범위 내의 탄소-황 폴리머의 밀도나 장하를 가진 집전장치의 각 측면에 약 20 내지 25 마이크론의 두께를 가졌다. 고체 합성 캐소드 층에 있어서의 탄소-황 폴리머의 용적 밀도는 319 내지 385 mg/cm³ 범위 내였다.

75 마이크론 리튬 박 애노드와 25 마이크론 E25 SETELA 세퍼레이터를 가진 이들 캐소드로 Wound AA 사이즈 전지를 제조하였다. 전지에 액체 전해질(용적으로 1.0 M 리튬 트리플레이트 염을 가진 50% 1,3-다옥솔란, 20% 디글림, 10% 설폴란, 및 20% 디메톡시에탄)을 충전하였다. 전지를 각각 C/3(0.2 mA/cm²)와 C/2(0.33 mA/cm²)의 충전과 방전의 범위에서 순환시켰다. 25℃에서의 전지 성능(도 5)은 탄소-황 폴리머 캐소드가 처음 10 사이클에 대해 약 1000 mAh/g과 100 번째 사이클에서 700 mAh/g의 비용량으로, 뛰어나는 용량과 양호한 안정성을 가지는 것으로 나타났다. 전지는 사이클 당 약 0.29%의 값으로 순환시킴으로 저속의 용량 손실을 보였다.

10% PRINTEX XE-2를 10% SAB-50으로 대체한 것을 제외하고는 유사한 AA 전지는 10% PRINTEX XE-2 존재의 AA 전지에 비해 탄소-황 폴리머에 대한 비용량이 100 번째 사이클에서 30% 이상 낮음을 보였다.

5% AEROSIL 380 대신 5% CABOSIL L90을 이용한 것을 제외하고는 유사한 AA 전지는 10% PRINTEX XE-2와 5% AEROSIL 380을 가진 AA 전지에 비해 탄소-황 폴리머에 대한 비용량이 100 번째 사이클에서 15% 이상 낮음을 보였다.

산업상이용가능성

본 발명은, 전지에 있어서의 캐소드 층으로부터 황화물 및 폴리황화물의 과도한 외부확산을 방지하고, 캐소드 활성재료의 전기화학적 이용과 전지능률을 향상시키며, 다수의 사이클에 걸쳐 고생산률 및 용량의 안전 재충전가능 전지를 제공한다.

발명을 상세히 그의 특정한 실시양태를 참고로 설명하였는 바, 기술에 정통한 이에게는 본 발명의 정신 및 범위를 일탈함이 없이 각종 변화와 변형을 이룰수 있음이 분명해질 것이다

(57) 청구의 범위

청구항 1.

전류산출 전지에 사용하는 고체 합성 캐소드로서, 상기 고체 합성 캐소드가:

(a) 산화의 상태에서, 식 -S_m - 다만 m은 3에서 10까지의 정수,의 폴리황화물 몫을 함유하는 전기활성 황함유 재료와;

(b) 상기 미립자 재료에 의한 흡착이, 상기 미립자 재료 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2:1에서 존재하는 상기 미립자 재료와의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액의 적어도 40%의 리튬 8황화물의 흡착의 특징이 있는, 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 비전기활성의 미립자 재료,를 함유하는 고체 합성 캐소드.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 용액의 리튬 8황화물의 상기 미립자 재료에 의한 흡착은 적어도 60%인 고체합성 캐소드.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 용액의 리튬 8황화물의 상기 미립자 재료에 의한 흡착은 적어도 87%인 고체합성 캐소드.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 용액의 리튬 8황화물의 상기 미립자 재료에 의한 흡착은 적어도 93%인 고체합성 캐소드.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 용액의 리튬 8황화물의 상기 미립자 재료에 의한 흡착은 적어도 97%인 고체합성 캐소드.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 미립자 재료는 탄소, 실리카, 알루미늄 산화물, 전이 금속 칼코겐화물, 및 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 고체 합성 캐소드.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 미립자 재료는 탄소로 이루어져 있는 고체 합성 캐소드.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

상기 미립자 재료는 실리카로 이루어져 있는 고체 합성 캐소드.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

상기 미립자 재료는 알루미늄 산화물로 이루어져 있는 고체 합성 캐소드.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

상기 알루미늄 산화물 재료는 의베마이트로 이루어져 있는 고체 합성 캐소드.

청구항 11.

제 1 항에 있어서,

상기 미립자 재료는 전이 금속 칼코겐화물로 이루어져 있는 고체 합성 캐소드.

청구항 12.

제 11 항에 있어서,

상기 전이 금속 칼코겐화물은 바나듐 산화물로 이루어져 있는 고체 합성 캐소드.

청구항 13.

제 11 항에 있어서,

상기 전이 금속 칼코겐화물은 결정성 바나듐 산화물의 에로젤로 이루어져 있는 고체 합성 캐소드.

청구항 14.

제 1 항에 있어서,

상기 미립자 재료는 금속으로 이루어져 있는 고체 합성 캐소드.

청구항 15.

제 1 항에 있어서,

상기 전기활성 황함유 재료는 원소황으로 이루어져 있는 고체 합성 캐소드.

청구항 16.

제 1 항에 있어서,

상기 전기활성 황 함유 재료는 탄소-황 폴리머로 이루어져 있는 고체 합성 캐소드.

청구항 17.

제 16 항에 있어서,

m은 6에서 10까지의 정수인 고체 합성 캐소드.

청구항 18.

제 16 항에 있어서,

상기 폴리황화물 몫 $-S_m$ -은 상기 탄소-황 폴리머의 폴리머 배골 사슬에, 사이드 그룹 상의 하나 또는 양자의 그의 황 말단 원자에 의하여 공유결합되어 있는 고체 합성 캐소드.

청구항 19.

제 16 항에 있어서,

상기 폴리황화물 몫 $-S_m$ -은 상기 탄소-황 폴리머의 폴리머 배골 사슬에, 그의 황 말단 원자의 양자에 대한 공유결합에 의해 통합되어 있는 고체 합성 캐소드.

청구항 20.

제 16 항에 있어서,

상기 탄소-황 폴리머는 황의 75 중량 퍼센트 이상으로 이루어져 있는 고체 합성 캐소드.

청구항 21.

제 1 항에 있어서,

상기 합성 캐소드는 전도성 탄소, 흑연, 활성 탄소 섬유, 금속 박편, 금속 분말, 금속 섬유, 전도성 폴리머, 및 전도성 금속 칼코겐화물로 이루어지는 군으로부터 선택된 일 이상의 전도성 충전제로 또한 이루어져 있고;

상기 전도성 충전제는 상기 전도성 충전제 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2:1에서 존재하는 상기 전도성 충전제와의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 40% 이하의 리튬 8황화물을 흡착시키는. 고체 합성 캐소드.

청구항 22.

제 1 항에 있어서,

상기 합성 캐소드는 결합제를 또한 함유하는 고체 합성 캐소드.

청구항 23.

제 1 항에 있어서,

상기 합성 캐소드는 전해질을 또한 함유하는 고체 합성 캐소드.

청구항 24.

제 1 항에 있어서,

상기 합성 캐소드는 실리카, 알루미늄 산화물, 규산염, 및 티타늄 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택된 비전기활성 금속 산화물을 또한 함유하고;

상기 금속 산화물은 상기 금속 산화물 대 리튬 8황화물의 중량비 6.2:1에서 존재하는 상기 금속 산화물과의 테트라글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액에 40% 이하의 리튬 8황화물을 흡착시키는. 고체 합성 캐소드.

청구항 25.

(a) 애노드와;

(b) 청구항 1에 따른 고체 합성 캐소드; 및

(c) 상기 애노드와 상기 캐소드 간의 사이에 넣은 전해질,

로 이루어지는 전류산출 전지.

청구항 26.

제 25 항에 있어서,

상기 애노드는 리튬 금속, 리튬-알루미늄 합금, 리튬-주석 합금, 리튬삽입의 탄소, 및 리튬삽입의 흑연으로 이루어지는 군으로부터 선택된 일 이상의 애노드 활성 재료로 이루어져 있는 전류산출 전지.

청구항 27.

제 25 항에 있어서,

상기 전해질은: 액체 전해질, 겔 폴리머 전해질, 및 고체 폴리머 전해질로 이루어지는 군으로부터 선택된 일 이상의 재료로 이루어져 있는 전류 산출 전지.

청구항 28.

제 25 항에 있어서,

상기 전해질은:

(a) 폴리에테르, 폴리에틸렌 산화물, 폴리프로필렌 산화물, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 및 폴리실록산; 전술의 것의 유도체; 전술의 것의 코폴리머; 전술의 것의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 일 이상의 폴리머; 및

(b) 일 이상의 이온 전해질 염.

으로 이루어져 있는 전류 산출 전지.

청구항 29.

제 25 항에 있어서,

상기 전해질은:

(a) N-메틸 아세타민, 아세토니트릴, 탄산염, 설펜, 술폰, N-알킬 피롤리돈, 디옥솔란, 글림, 및 실록산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 일 이상의 전해질 용제와;

(b) 일 이상의 이온 전해질 염.

으로 이루어져 있는 전류 산출 전지.

청구항 30.

고체 합성 캐소드를 형성하는 방법으로서, 상기 방법이:

(a) 식 $-S_m$ - 다만 m은 3에서 10까지의 정수,의 폴리황화물 몫과 용해가능 폴리황화물의 강한 흡착을 가지는 양이온 폴리머를, 그의 산화상태에서 함유하고, 미립자 재료에 의한 흡착은 리튬 8황화물 대 상기 미립자 재료의 중량비 6.2:1에서의 상기 미립자 재료의 출현으로 인해 테트라 글림의 리튬 8황화물의 0.03 M 용액의 리튬 8황화물의 적어도 40%의 흡착의 특징이 있는, 전기활성 황함유 재료를 액체 매질(liquid medium)에 분산, 또는 용해;

(b) 단계 (a)에서 형성된 혼합물을 기판 상에 캐스팅 또는 단계 (a)에서 형성된 혼합물의 주형 내의 배치; 및

(c) 바람직한 형태 또는 형식의 고체 또는 겔과 같은 합성 캐소드를 형성하게 단계 (b)의 혼합물로부터의 액체 매질의 일부 또는 전부의 제거,의 단계들로 이루어져 있는, 고체 합성 캐소드 형성방법.

청구항 31.

전류 산출 전지를 형성하는 방법으로서, 상기 방법이:

(a) 애노드를 마련하고;

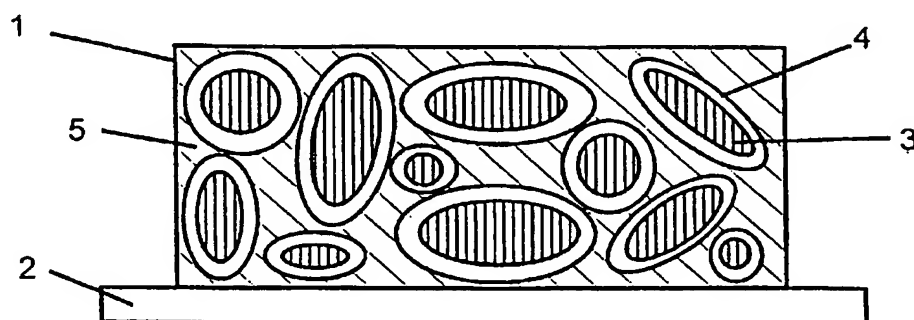
(b) 청구항 1에 따른, 고체 합성 캐소드를 마련하며;

(c) 상기 애노드와 상기 캐소드 간에 전해질을 넣는,

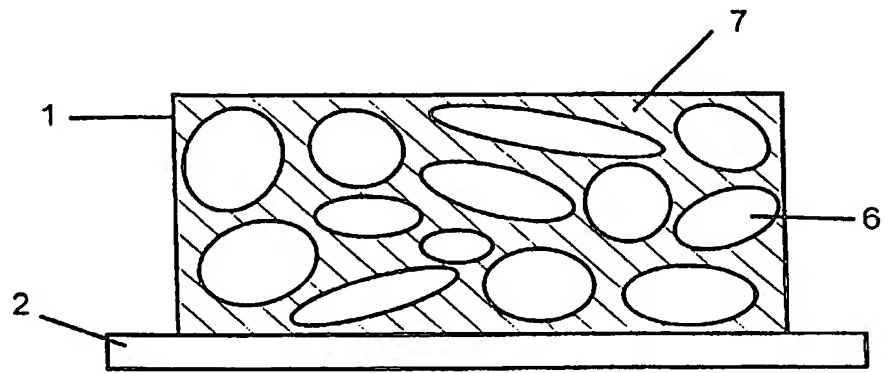
단계들로 이루어지는, 전류 산출 전지 형성방법

도면

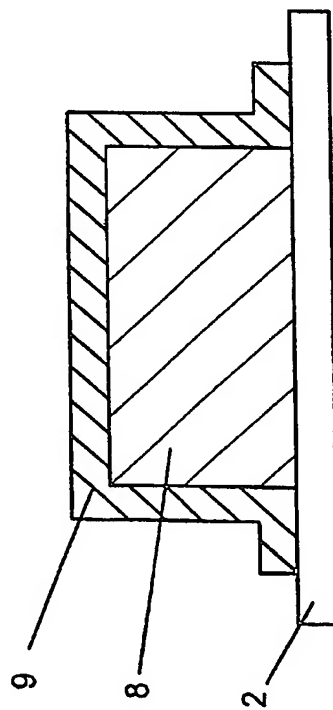
도면 1



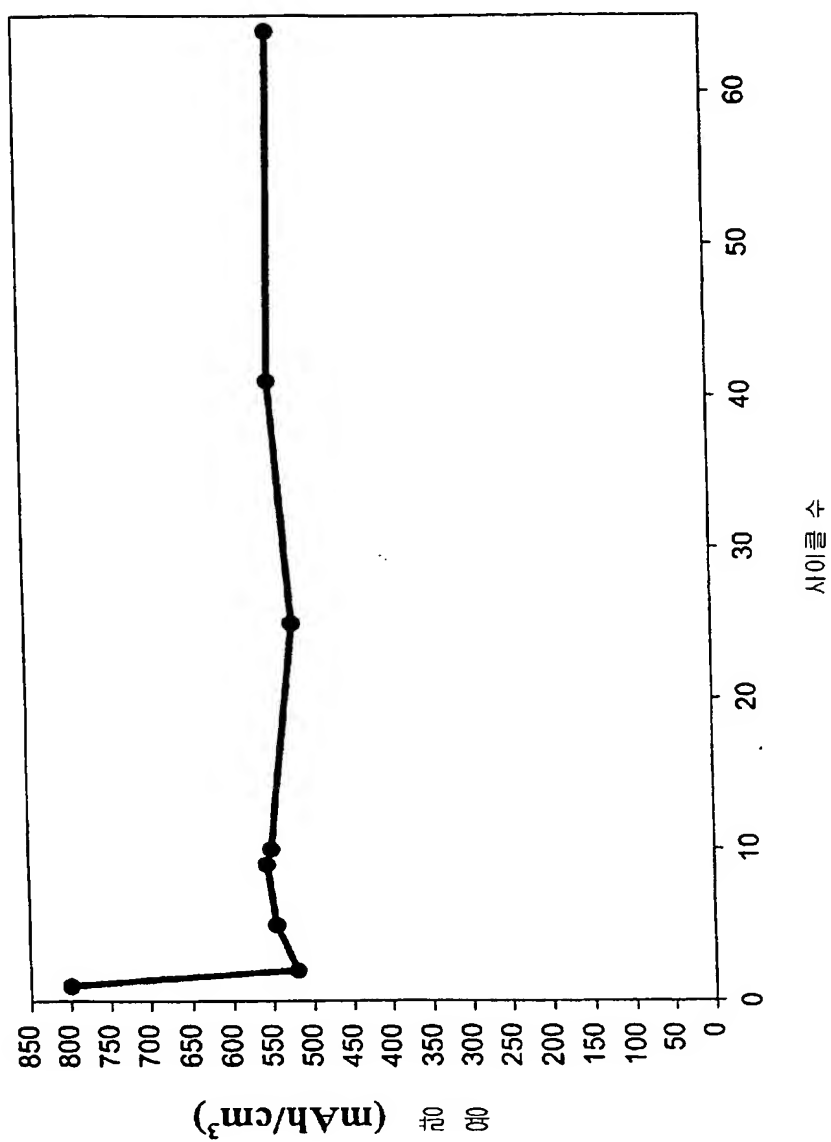
도면 2



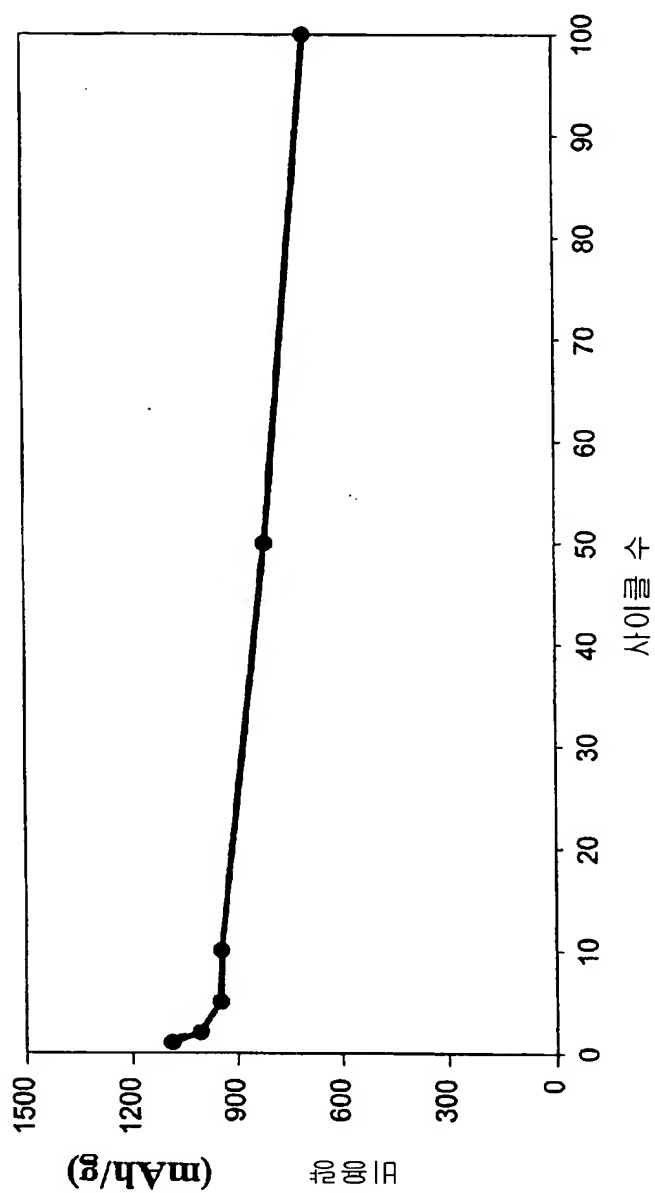
도면 3



도면 4



도면 5



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.